

ALKALI-PROOF GLASS COMPOSITION FOR FIBER

Patent Number: JP55162444
Publication date: 1980-12-17
Inventor(s): KUME MAKOTO
Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP55162444
Application Number: JP19790067062 19790530
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C13/00; C03C3/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the title glass consisting of a specified amount each of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CaO, BaO, SrO, Na₂O, K₂O and B₂O₃, capable of undergoing stable spinning work, having superior durability, and suitable for use as a cement reinforcing material.

CONSTITUTION: The glass consists of SiO₂ 51-61% (especially 53-58%), Al₂O₃ <4% (<2%), ZrO₂ 10 (12)-less than 18%, CaO 1.5 (2)-8%, BaO 4-24% (5-22%), SrO <10% (<5%), Na₂O 3-16% (4-12%), K₂O <5% (<3%) and B₂O₃ <3% (<2%), satisfying (CaO+SrO+BaO)=10-30wt% and BaO/(CaO+ SrO+BaO)=0.2-0.8 by mol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

CLIPPEDIMAGE= JP355162444A

PAT-NO: JP355162444A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55162444 A

TITLE: ALKALI-PROOF GLASS COMPOSITION FOR FIBER

PUBN-DATE: December 17, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUME, MAKOTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON SHEET GLASS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP54067062

APPL-DATE: May 30, 1979

INT-CL (IPC): C03C013/00;C03C003/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the title glass consisting of a specified amount each of SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , BaO , SrO , Na_2O , K_2O and B_2O_3 , capable of undergoing stable spinning work, having superior durability, and suitable for use as a cement reinforcing material.

CONSTITUTION: The glass consists of SiO_2 51~61% (especially 53~58%), Al_2O_3 <4% (<2%), ZrO_2 10 (12)~less than 18%, CaO 1.5 (2)~8%, BaO 4~24% (5~22%), SrO <10% (<5%), Na_2O 3~16% (4~12%), K_2O <5% (<3%) and B_2O_3 <3% (<2%), satisfying $(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})=10\sim30\text{wt\%}$ and

BaO/(CaO+ SrO+BaO)=0.2~0.8 by mol.

COPYRIGHT: (C) 1980, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—162444

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 13/00
3/04

識別記号

庁内整理番号
6602—4G
6674—4G

④ 公開 昭和55年(1980)12月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 繊維用耐アルカリ性ガラス組成物

芦屋市朝日ヶ丘町 1—27—310

⑯ 出 願 人 日本板硝子株式会社

大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地

⑰ 特 願 昭54—67062

⑱ 出 願 昭54(1979)5月30日

⑲ 代 理 人 弁理士 大野精市

⑳ 発 明 者 久米真

明 細 書

1. 発明の名称

繊維用耐アルカリ性ガラス組成物

2. 特許請求の範囲

1. 重量百分率で、 SiO_2 51～61%、 Al_2O_3 0～4%、 ZrO_2 10%以上で18%未満、 CaO 1.5～8%、 BaO 4～24%、 SrO 0～10%、 Na_2O 3～16%、 K_2O 0～5%、 B_2O_3 0～3%からなる繊維用耐アルカリ性ガラス組成物。

2. 重量百分率で、 SiO_2 51～61%、 Al_2O_3 0～4%、 ZrO_2 10%以上で18%未満、 CaO 2～8%、 BaO 5～22%、 SrO 0～10%、 Na_2O 4～12%、 K_2O 0～5%、 B_2O_3 0～3%からなる特許請求の範囲第1項記載の耐アルカリ性ガラス組成物。

3. 重量百分率で、 SiO_2 53～58%、 Al_2O_3 0～2%、 ZrO_2 12%以上で18%未満、 CaO 2～8%、 BaO 5～22%、 SrO 0～5%、 Na_2O 4～12%、 K_2O 0～3%、 B_2O_3 0～2%から

なる特許請求の範囲第1項記載の耐アルカリ性ガラス組成物。

4. CaO と SrO と BaO の合計が10～30重量%であり、モル比で表して、 $\text{BaO}/(\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ が0.2～0.8である特許請求の範囲第1～3項記載の耐アルカリ性ガラス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特にセメントの補強材として用いられる新規な耐アルカリ性ガラス繊維用組成に関する。

近年、セメント製品用補強材のための耐アルカリ性ガラス繊維があいついで開発され、すでに実用に供せられるにいたっている。

このような耐アルカリ性ガラス繊維によって補強されたセメント製品は、他のセメント製品、例えば石棉スレート等と比較して、初期使用時における衝撃および曲げ強度において優れているが、繊維の耐アルカリ性が未だ充分でない状態にある。このため、上記ガラス繊維の表面にプラスチックないしは耐アルカリ性物質をコーティングするこ

とが試みられたが、その効果は永脱せずかつ製品価格を上昇させる欠点を有している。

従来、一般的には、ガラス成分中の ZrO_2 含有量を増加させることによって、ガラスの耐アルカリ性が向上することが知られている。

ところが、 ZrO_2 含有量を増加させて行くと、ガラスの失透ないしは液相温度が急激に上昇して、非常に失透しやすくなり、そのために紡糸操作が困難となるばかりでなく、紡糸したガラス繊維中に結晶粒子が生成し、その結果、上記繊維の強度も低下する等の種々の欠点が生じることが知られている。

本発明は、上述の如き不都合を排除し、安定した紡糸作業を可能ならしめると同時に、従来よりも耐久性において優れた耐アルカリ性ガラス組成物を提供することを目的とする。

すなわち、本発明に合致する耐アルカリ性ガラス組成物は、重量百分率で、 SiO_2 51~61%、 Al_2O_3 0~4%、 ZrO_2 10%以上で18%未満、 CaO 1.5~8%、 BaO 4~24%、 SrO 0

(3)

が1350°Cを越え、白金合金からなるプッシングの寿命を著しく短縮することになり好ましくない。 SiO_2 のより好ましい範囲は53~58%である。 Al_2O_3 は、通常は、ガラス原料である珪砂あるいはジルコン・サンド中に不純物として含まれているため、若干量は不可避免的にガラス中に含まれるが、4%を越えるとガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。従って Al_2O_3 の範囲は0~4%、好ましくは0~2%である。 ZrO_2 はガラスの耐アルカリ性の改善に役立つがこの量が10%未満では、耐アルカリ性が低下しまた18%またはそれを越えると、ガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。好ましい ZrO_2 の範囲は12%以上で18%未満である。 BaO および CaO はガラスの失透傾向を抑制すると共にガラスの耐アルカリ性は著しく改善されるが、 CaO が1.5%未満または BaO が4%未満では、耐アルカリ性が低下し、 CaO が8%を越えるかまたは BaO が24%を越えるとガラスがその内部の結晶粒生成により乳白化しやすくなって、得られるガラス繊維

(5)

~10%、 Na_2O 3~16%、 K_2O 0~5%、 B_2O_3 0~3%、からなる。

そして好ましいガラス組成物は、重量百分率で、 SiO_2 51~61%、 Al_2O_3 0~4%、 ZrO_2 10%以上で18%未満、 CaO 2~8%、 BaO 5~22%、 SrO 0~10%、 Na_2O 4~12%、 K_2O 0~5%、 B_2O_3 0~3%からなる。

本発明の更に好ましいガラス組成物は、重量百分率で SiO_2 53~58%、 Al_2O_3 0~2%、 ZrO_2 12%以上で18%未満、 CaO 2~8%、 BaO 5~22%、 SrO 0~5%、 Na_2O 4~12%、 K_2O 0~3%、 B_2O_3 0~2%、からなる。本発明の更に好ましい組成物は、 CaO と SrO と BaO の合計が10~30重量%であり、モル比で表して、 $BaO/(CaO+SrO+BaO)$ が0.2~0.8である。

以下、各成分を上記のように限定した理由および効果について詳述する。 SiO_2 は51%より少なければ、ガラスの失透傾向が強くなり紡糸が困難となり、また61%より多くなれば紡糸温度（通常、ガラスの粘度が1000ポアズ附近となる温度）

(4)

繊維が切れやすくなる。従って、 CaO は1.5~8.0重量%の範囲内に、 BaO は4~24重量%の範囲になければならない。好ましい範囲は、 CaO 2~8重量%、 BaO 5~22重量%である。 SrO は必ずしも必要ではないが、0~10%の範囲で含んでいてもよい。 SrO が10%を越えると結晶化しやすくなってガラス繊維の強度が低下するので好ましくない。 SrO の好ましい範囲は、0~5%である。また、 CaO と SrO と BaO の合計についても、これがあまり小さいとガラスの耐アルカリ性が低下し、またあまり大きいとガラスが乳白化しやすくなって好ましくない。従って、 CaO と SrO と BaO の合計量は10~30重量%であることが好ましい。またモル比で $BaO/(CaO+SrO+BaO)$ の値が小さすぎてもあるいは大き過ぎてもガラスの失透傾向が強くなりかつ耐アルカリ性が低下するので、この値は0.2~0.8の範囲内にあることが好ましい。次に Na_2O 成分は、ガラスの溶解性の改善に役立つが、その量が3%未満ではガラスの溶融が困難となりかつ失透傾向も強く

(6)

とが試みられたが、その効果は永脱せずかつ製品価格を上昇させる欠点を有している。

従来、一般的には、ガラス成分中の ZrO_2 含有量を増加させることによって、ガラスの耐アルカリ性が向上することが知られている。

ところが、 ZrO_2 含有量を増加させて行くと、ガラスの失透ないしは液相温度が急激に上昇して、非常に失透しやすくなり、そのために紡糸操作が困難となるばかりでなく、紡糸したガラス繊維中に結晶粒子が生成し、その結果、上記繊維の強度も低下する等の種々の欠点が生じることが知られている。

本発明は、上述の如き不都合を排除し、安定した紡糸作業を可能ならしめると同時に、従来よりも耐久性において優れた耐アルカリ性ガラス組成物を提供することを目的とする。

すなわち、本発明に合致する耐アルカリ性ガラス組成物は、重量百分率で、 SiO_2 51~61%、 Al_2O_3 0~4%、 ZrO_2 10%以上で18%未満、 CaO 1.5~8%、 BaO 4~24%、 SrO 0

(3)

が1350℃を越え、白金合金からなるプッシングの寿命を著しく短縮することになり好ましくない。 SiO_2 のより好ましい範囲は53~58%である。 Al_2O_3 は、通常は、ガラス原料である珪砂あるいはジルコン・サンド中に不純物として含まれているため、若干量は不可避免的にガラス中に含まれるが、4%を越えるとガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。従って Al_2O_3 の範囲は0~4%、好ましくは0~2%である。 ZrO_2 はガラスの耐アルカリ性の改善に役立つがこの量が10%未満では、耐アルカリ性が低下しまた18%またはそれを越えると、ガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。好ましい ZrO_2 の範囲は12%以上で18%未満である。 BaO および CaO はガラスの失透傾向を抑制すると共にガラスの耐アルカリ性は著しく改善されるが、 CaO が1.5%未満または BaO が4%未満では、耐アルカリ性が低下し、 CaO が8%を越えるかまたは BaO が24%を越えるとガラスがその内部の結晶粒生成により乳白化しやすくなって、得られるガラス繊

(5)

~10%、 Na_2O 3~16%、 K_2O 0~5%、 B_2O_3 0~3%、からなる。

そして好ましいガラス組成物は、重量百分率で、 SiO_2 51~61%、 Al_2O_3 0~4%、 ZrO_2 10%以上で18%未満、 CaO 2~8%、 BaO 5~22%、 SrO 0~10%、 Na_2O 4~12%、 K_2O 0~5%、 B_2O_3 0~3%、からなる。

本発明の更に好ましいガラス組成物は、重量百分率で SiO_2 53~58%、 Al_2O_3 0~2%、 ZrO_2 12%以上で18%未満、 CaO 2~8%、 BaO 5~22%、 SrO 0~5%、 Na_2O 4~12%、 K_2O 0~3%、 B_2O_3 0~2%、からなる。本発明の更に好ましい組成物は、 CaO と SrO と BaO の合計が10~30重量%であり、モル比で表して、 $BaO/(CaO+SrO+Bao)$ が0.2~0.8である。

以下、各成分を上記のように限定した理由および効果について詳述する。 SiO_2 は51%より少なければ、ガラスの失透傾向が強くなり紡糸が困難となり、また61%より多くなれば紡糸温度(通常、ガラスの粘度が1000ポアズ附近となる温度)

(4)

維が切れやすくなる。従って、 CaO は1.5~8.0重量%の範囲内に、 BaO は4~24重量%の範囲になければならない。好ましい範囲は、 CaO 2~8重量%、 BaO 5~22重量%である。 SrO は必ずしも必要ではないが、0~10%の範囲で含んでいてもよい。 SrO が10%を越えると結晶化しやすくなってガラス繊維の強度が低下するので好ましくない。 SrO の好ましい範囲は、0~5%である。また、 CaO と SrO と BaO の合計についても、これがあまり小さいとガラスの耐アルカリ性が低下し、またあまり大きいとガラスが乳白化しやすくなって好ましくない。従って、 CaO と SrO と BaO の合計量は10~30重量%であることが好ましい。またモル比で $BaO/(CaO+SrO+Bao)$ の値が小さすぎてもあるいは大き過ぎてもガラスの失透傾向が強くなりかつ耐アルカリ性が低下するので、この値は0.2~0.8の範囲内にすることが好ましい。次に Na_2O 成分は、ガラスの溶解性の改善に役立つが、その量が3%未満ではガラスの溶融が困難となりかつ失透傾向も強く

(6)

なる。また16%を越えると耐アルカリ性が低下する。 Na_2O の好ましい範囲は4~12重量%である。 K_2O 成分は5%を越えると、耐アルカリ性の低下および失透傾向の増大を生じるので K_2O の範囲は0~5%、好ましくは0~3%である。 B_2O_3 は3%を越えると、耐アルカリ性の低下ならびに失透傾向の増大を生じるので、 B_2O_3 の範囲は0~3%、好ましくは0~2%である。

本発明によるガラス組成物の主成分の他に、他の成分を合計で3重量%までの量で添加しても、そのガラスからのガラス繊維の耐アルカリ性においても何ら害はない。

かかる成分としては、 P_2 , TiO_2 , La_2O_3 , SO_3 , MnO , ZnO , MgO , SnO_2 などがある。 P_2 はガラスの熔融性を改善するけれども、あまり多すぎるとガラスの耐アルカリ性および失透性が劣化するので0~2重量%の範囲で用いられる。 MnO , MgO , Li_2O , SnO_2 , ZnO および TiO_2 は、あまり多すぎるとガラスの乳白化傾向が大となって好ましくないもので、何れも0~2重量%の範囲内で

(7)

示したものであり、この割合が小さいほど耐アルカリ性が良いことを示す。更に若干の試料について、直径が13~15ミクロンのガラス繊維を、50本集束したストランドについて、セメント中における引張強度の劣化を測定した。すなわち、上記ストランドを通常のボルトランドセメントのモルタル中に置き、室温で1日間気間養生したものを、60°Cの水中に一定期間保持した後、取り出して引張強度を測定した。図にこの結果を示す。図の横軸は保時期間(日)の対数であり、縦軸はストランドの引張強度(Kg/mm^2)である。図の記号Aは、表における試料番号1に対応するものであり、現在市販されている耐アルカリ性ガラス繊維の代表的な例である。また図の記号Bは表における試料番号2に対応するもので本発明に含まれる組成を有するガラス繊維である。これらのガラス繊維AおよびBの、セメント中に入れられる以前の引張強度は、何れも120~140 Kg/mm^2 である。

図で認められるように、本発明に合致するガラス

(9)

用いられる。

La_2O_3 はあまり多いとガラスの溶解性および耐アルカリ性の劣化を生じるので0~3重量%の範囲内で用いられる。 SO_3 はガラスの溶解性を改善するために0~0.5重量%の範囲内で用いられることがある。

本発明のガラス組成物は、通常の不純物およびガラスの清澄化を助長するための添加剤等を合計で1重量%まで含有することができる。これらの不純物、添加剤の例として、 Fe_2O_3 , CaO , P_2O_5 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , CdO , BaO , V_2O_5 , CoO , CuO があげられる。

以下において、本発明の実施例を述べる。

表に試料番号2~10として本発明に含まれるガラス組成および試料番号1として比較のために示す本発明に含まれないガラス組成を、重量百分率で示した。表における耐アルカリ性の測定は100~140メッシュの試料のガラス粉末3gを90°C/規定 NaOH 液/50ml中に入れて、1.5時間保持した時のガラス粉末の重量減少割合(%)を

(8)

組成を有するガラス繊維は、従来の耐アルカリ性ガラス繊維と比較して、著しく強度劣化の程度が小さい。例えば、引張強度が70 Kg/mm^2 となる期間は、Aでは3日であり、Bでは2/日である。すなわち、本発明に合致したガラス組成を有するガラス繊維は従来の耐アルカリ性ガラス繊維の7倍の耐久性を有しているといえる。

次に、ガラスの重要な特性である紡糸温度(TW)および失透温度(TL)について説明する。

紡糸温度(TW)は、従来より知られているように、熔融ガラス素地を白金ないしは白金合金等より成るプッシングより引き出す時の温度であって、この時のガラスの粘度は約1000ポアズに相当する。上記紡糸温度(TW)は、上記プッシングの使用寿命の点から、ほぼ1350°Cを越えないことが必要である。また熔融状態のガラス素地を徐々に冷却して行くと、上記失透温度(TL)で結晶が析出する。紡糸温度と失透温度の差、すなわちTW-TLの値が大きい程、作業性が良くなり、所謂「切れ」の恐れが少なくなる。TW-TLは60°C

(10)

以上であれば、作業中に結晶化あるいは異物が発生しない。

表に示す例2ないし10は本発明に合致したガラス組成である。表より、本発明のガラス組成物の紡糸温度は何れも1350℃以下であり、TW-TLは60℃以上である。

以上のように、本発明によって工業的に可能な範囲で繊維化可能であり、かつ極めて耐アルカリ性の優れた耐アルカリ性ガラスを製造することができる。

試料番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ガラス組成 (重量百分率)	SiO ₂	62.4	55.9	54.0	57.1	52.9	60.7	58.0	57.0	56.2	54.3
	Al ₂ O ₃	0.7	0.6	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4	2.8
	ZrO ₂	16.8	17.2	17.0	17.7	16.4	12.4	10.1	17.5	15.4	15.4
	CaO	5.5	4.3	4.9	6.5	1.7	4.2	7.5	4.3	4.5	4.5
	BaO	0	11.6	18.3	7.6	18.8	11.6	20.5	5.9	12.3	12.3
	Na ₂ O	14.6	10.4	10.3	10.7	9.8	10.7	3.4	10.7	8.6	10.3
	K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	2.6	0
	SrO	0	0	0	0	0	0	0	4.0	0	0
BaO/(CaO+SrO) (モル比)+BaO		0	0.5	0.5	0.3	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
紡糸温度(TW)		1305	1303	1285	1280	1290	1334	1345	1322	1320	1330
失透温度(TL)		1200	1202	1220	1220	1230	1140	1250	1220	1200	1210
TW-TL		105	101	60	60	60	194	95	122	120	120
耐アルカリ性 (重量減%)		0.23	0.17	0.14	0.17	0.18	0.20	0.21	0.16	0.17	0.18

4. 図面の簡単な説明

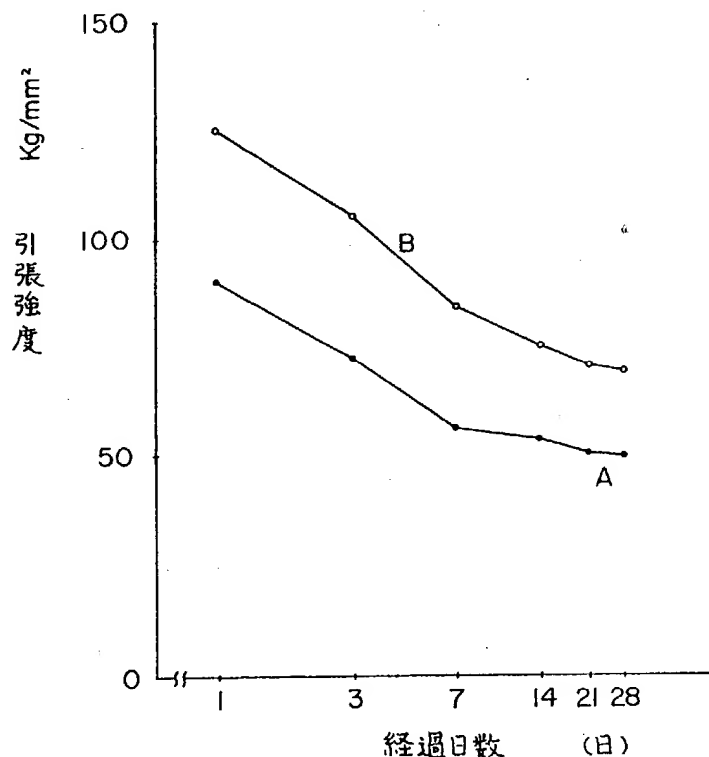
図面は、60℃の水中で保持したセメント中における本発明の1実施例および比較例のガラス繊維の引張強度の耐久性を示すグラフである。横軸は経過時間(日)の対数であり、縦軸はガラス

(1/1)

(1/2)

繊維の引張強度(Kg/mm²)である。

特許出願人 日本板硝子株式会社
代理人 弁理士 大野 精 市



(1/3)